I. Untersuchung eines Erdöls

aus den Korallenriffen des Roten-Meeres

(Gemsah und Gebel-Zeit)

und eines Asphalts von der Küste des Toten-Meeres.

II. Über Zersetzung von festen u. flüssigen

Kohlenwasserstoffen mittelst Druck und Hitze.

Von

Dr. Josef Jacuński

I. Untersuchung eines Erdöls

aus den Korallenriffen des Roten-Meeres

(Gemsah und Gebel-Zeit)

und eines Asphalts von der Küste des Toten-Meeres.

II. Über Zersetzung von festen u. flüssigen

Kohlenwasserstoffen mittelst Druck und Hitze.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Josef Jacuński

aus Wilno.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Freiburg (Schweiz)

Buchdruckerei Gebrüder Fragnière.

—

1898

Pracę niniejszą

Kochanemu Bratu

poświęca

Autor.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545307_0050

Die vorliegende Arbeit wurde im organischen Laboratorium der Grossh. Technischen Hochschule zu Karlsruhe auf Veranlassung des Herrn Geheimrat Professor Dr. C. Engler ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hoch verehrten Lehrer für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse, wie auch für seine vielfachen schätzenswerten Ratschläge während meiner Studienzeit meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Gleichzeitig ist es mir eine willkommene Pflicht, Herrn Dr. Camps für seine freundliche und vielseitige Anregung bestens zu danken.

EINLEITUNG.

Die in der Natur vorkommenden Bitumina: Erdöl, Steinöl, Bergöl, Felsenöl, Naphta, Ozokerit, Asphalt u. s. w. haben, obgleich seit langem bekannt, erst in den letzten Jahrzehnten eine weitgehende Bedeutung erlangt. Nicht allein hat die technische Ausbeutung derselben seit Anfang der sechziger Jahre, als man in Nordamerika die neue Beleuchtungsart mit Petroleum einführte, ungemein an Ausdehnung gewonnen, auch das wissenschaftliche Interesse hat sich diesem eigenartigen Naturproduct in erhöhtem Maasse zugewendet.

Auf Grund der bis jetzt ausgeführten Erdölanalysen besteht dasselbe zum grössten Theil aus Kohlenwasserstoffen, denen nur geringe Mengen von Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoffverbindungen beigemischt sind. Die Kohlenwasserstoffe gehören nicht einer einzigen, sondern verschiedenen Klassen an und sind auch innerhalb eines und desselben Öles verschieden. Zumeist sind es

Kohlenwasserstoffe der Methanreihe (C_nH_{2n+2}) oder der Reihe C_nH_{2n} und zwar sowohl der aliphatischen olefinischen als auch der cyklischen Naphten-Verbindungen. Alle diese Kohlenwasserstoffreihen scheinen in den verschiedenen Erdölen stets nebeneinander vorzukommen ; doch sind ihre relativen Mengen bei den einzelnen Sorten verschieden. Hierzu treten sehr oft mehrere Glieder der aromatischen Reihe, hie und da auch stickstoff- und sauerstoffhaltige Verbindungen.

Um das Wesen des Erdöls näher kennen zu lernen, ist es von grosser Wichtigkeit, sich mit den vorkommenden Sauerstoff- und Stickstoff-Verbindungen des Petroleums näher vertraut zu machen. Sind es doch höchst wahrscheinlich sauerstoffhaltige Verbindungen, in letzter Linie auch stickstoffhaltige Materialien gewesen, aus denen sich das Erdöl gebildet hat.

Bis jetzt war die Bestimmung des Stickstoffs und der Verbindungen, in denen er sich vorfindet, trotz ihrer ungemeinen Bedeutung entweder nur oberflächlich behandelt oder ganz bei Seite gelassen worden ; es war insbesondere fast völlig unbekannt, in welcher Verbindungsform sich der Stickstoff im Erdöl vorfindet. Die Schwierigkeit einer gründlichen Untersuchung liegt in den ungemein kleinen Quantitäten der Stickstoffverbindungen im Erdöl. Dass Stickstoff vorhanden ist, konnte indessen wiederholt nachgewiesen werden. In seiner Schrift »Das deutsche Erdöl« erwähnt Engler, dass Boussingault in den flüchtigen Theilen eines Erdöls von China 0,02 p. C. Stickstoff fand. Ferner enthält nach der Analyse von Stromeyer der Bentheimer Asphalt,

wohl ohne Zweifel ein Oxydationsprodukt des Petroleums, 0,66 p. C. Stickstoff. Auch mir gelang es, in einem vielleicht noch in der Entstehungsperiode sich befindenden Erdöle von Gebel-Zeit 0,6 % Stickstoff zu ermitteln und eine für die Frage über die Entstehung des Petroleums wichtige Thatsache festzustellen, nämlich, dass der meiste Stickstoff in Form von organischen Basen in diesem Erdöl enthalten ist, deren Vorhandensein im Petroleum in besonders deutlicher und überzeugender Weise auf die tierische Herkunft des Petroleums hinweist.

Die Anwesenheit dieser stickstoffhaltigen organischen Basen erklärt sich am einfachsten durch die Annahme, dass dieselben Spaltungsstücke eines Hauptbestandtheils der tierischen Organismen, des Eiweises, sind.

Der Sauerstoffgehalt des Petroleums ist sehr verschieden ; er erreicht bei manchen Arten bis über 6,0 %. Die sauerstoffhaltigen Verbindungen können sein :

1. Aromatische Verbindungen, z. B. Phenole,

2. die sogenannten Petrolsäuren, deren Constitution indessen noch nicht genügend klar gestellt ist, und

3. harzartige und asphaltartige Stoffe.

Die Harze sind jedoch bis jetzt nur in äusserst geringen Mengen beobachtet worden.

Die Mengen der sauerstoffhaltigen Bestandtheile wechseln sehr, je nach der Herkunft, der Lage und der Fundorte der Rohöle. Harzartige oder asphaltartige Verbindungen scheint ein Petroleum um so mehr zu enthalten, je länger dasselbe der Luft ausgesetzt war.

Der innere Vorgang dieser Oxydation steht jedenfalls in naher Beziehung zu dem Oxydationsproesse, der beim längeren Stehen von frisch bereitetem Terpentinöl an der Luft verläuft.

In besonders eingehender Weise beschäftigt sich eine Reihe von Chemiker mit der Frage nach der Herkunft und den Bildungsprozessen des Petroleums.

Nach dem Ergebniss der bisherigen Untersuchungen nimmt man entweder an, dass sich das Erdöl

A. aus unorganischen Stoffen, oder

B. aus organischen Stoffen gebildet hat.

Im letzteren Falle bestehen die drei Möglichkeiten der Bildung

a. aus Pflanzen,

b. aus Tieren,

c. aus Pflanzen und Tieren.

Im Nachfolgenden sollen die wichtigeren der bisher aufgestellten Theorien sowie die Thatsachen, welche sowohl für als auch gegen dieselben sprechen, auf Grund des neuesten Standes der Forschung in Kürze erörtert werden.

Eine der ältesten Theorien über die Petroleumbildung ist die von Bischoff.[1]) Gestützt auf die Thatsache, dass bei der langsamen Zersetzung des Holzes nicht nur Wasser und Kohlensäure gebildet werden, sondern, falls die Zersetzung unter Wasser vor sich geht, auch Kohlenwasserstoffe entstehen, nahm Bischoff an, dass Bitumina Verwesungsprodukte des Holzes sind. Es war ja

[1]) Lehrbuch d. chem. und phys. Geol.

häufig in den Steinkohlengebirgen eine Entwicklung von Kohlenwasserstoffen bemerkt worden. Man beobachtete sogar in einem Kohlenschacht in Schottland ein Hervorsickern von Erdöl; auch in Amerika wurden ähnliche Thatsachen festgestellt. Nach Lyele[1]) sammelt sich am Ausfluss des Mississippi alljährlich eine grosse Menge Treibholz an und wird von Sand und Schlamm bedeckt. Durch allmähliche Umwandlung dieses Holzes in Braunkohle findet an diesen Stellen eine Abscheidung von Kohlenwasserstoffgasen statt. Alle diese Thatsachen können nach Bischoff dahin gedeutet werden, dass in dem Petroleum ein Zersetzungsprodukt des Holzes und überhaupt der pflanzlichen Substanz vorliegt.

In allerneuester Zeit tritt R. Zuber[2]) für eine ähnliche Auffassung ein, indem er annimmt, dass das Petroleum aus pflanzlichen Substanzen durch Bacterienthätigkeit sich gebildet habe. So gut, wie Sumpfgas, meint derselbe, könnten beim Faulen der Holzsubstanz u. s. w. auch höhere Homologe dieses Kohlenwasserstoffes gebildet werden.

Gegen diese Auffassung spricht jedoch in erster Linie die Thatsache, dass die chemische Zusammensetzung des Holzes und der bei seiner Zersetzung entstehenden Stoffe eine Bildung von komplizirten hochmolecularen Kohlenwasserstoffen, aus welchen ja das Petroleum haupsächlich besteht, höchst unwahrscheinlich machen.

---

[1]) Reise nach Amerika, Band II.

[2]) Zeitschrift f. pract. Geologie 1898, Heft 3.

Es enthält nämlich das Holz circa :

50,3 % Kohlenstoff.
6,2 % Wasserstoff.
43,5 % Sauerstoff.

Die wasserstoffärmste natürlich vorkommende Kohle, der Anthracit, enthält ca. 92 % Kohlenstoff, 3,6 % Wasserstoff und 3,9 % Sauerstoff.

Wir sehen aus diesen Zahlen, dass das Holz soviel als möglich beim Übergang in Kohle sich seines Sauerstoffes entledigt hat, und zwar tritt der Sauerstoff wie bei den meisten chemischen Zersetzungen als Wasser und erst in zweiter Linie als Kohlendioxyd aus. Für die Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen ist zu wenig Wasserstoff resp. zu viel Sauerstoff vorhanden, besonders da in der natürlich vorkommenden Kohle stets noch ein beträchtlicher Theil des ursprünglichen Wasserstoffs enthalten ist.

Man kann sich die Bildung des Anthracits aus dem Holz unter Bildung von Wasser und Kohlendioxyd auf folgende Weise schematisch darstellen :

$$\underbrace{\text{50,3 Tl. C; 6,2 Tl. H; 43,5 Tl. O}}_{\text{100 Teile Holz}} - \underbrace{\text{4,6 H + 36,8 O}}_{\text{41,4 Teile } H_2O} =$$

= 50,3 Tl. C ; 1,6 Tl. H ; 6,7 Tl. O oder in Procenten : 85,8 Tl. C ; 2,8 Tl. H ; 11, 4 Tl. O.

Zieht man hiervon noch 11 Teile Kohlendioxyd : 3 Tl. C + 8 Tl. O ab, so erhält man als Endprodukt :

82,8 Tl. C,
2,8 Tl. H,
3,4 Tl. O,

oder in Prozenten ausgedrückt :

93,1 % C
3,1 % H
3,8 % O.

In dem Anthracit besitzen wir ein Produkt, dessen procentuale Zusammensetzung sich den vorstehend aufgeführten Zahlen auffallend nähert. Es lassen sich aus den Analysen verschiedener Anthracite folgende Durchschnittswerthe berechnen :

C = 92,5 %
H = 3,6 %
O = 3,9 %

Die Analysen der natürlich vorkommenden Erdöle ergeben dagegen folgende Zahlen :

C = 79,5 — 88,7 %
H = 9,6 — 14,0 %
O = bis 6,9 %

Hieraus darf geschlossen werden, dass der Anthracit das Endprodukt einer langsamen Zersetzung von Holz ist, wobei man natürlicherweise sich obige Reaktionen nicht als nacheinander verlaufend vorstellen darf. Vielmehr gehen dieselben stets zu gleicher Zeit und unter Bildung von Zwischenprodukten, wie Braunkohle und Steinkohle, vor sich, vermögen jedoch nicht die Bildung eines Produktes von der Zusammensetzung des Erdöles zu erklären.

Zu einem anderen Resultate würde man allerdings kommen, wenn man annehmen wollte, dass eine trockne Destillation vorausgegangen wäre. Dabei könnte, wie die trockne Destillation von Braunkohlen und Steinkohlen

beweist, sehr wohl die Bildung von flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen stattfinden, wie sie im Petroleum vorkommen. Indessen wäre eine solche Bildung ohne gleichzeitige Ausscheidung von Kohle, wie schon aus der Elementarzusammensetzung dieser pflanzlichen Stoffe ohne Weiteres ersichtlich ist, ausgeschlossen. Mit dem Petroleumvorkommen müssten also Kohlenablagerungen in irgend einem nachweisbaren genetischen Zusammenhang stehen, was aber seitens der Geologie, wenigstens von den weitaus meisten Vertretern dieser Wissenschaft, bestritten wird. Mit anderen Worten: ein Zusammenhang von Petroleumvorkommen mit Kohlenablagerungen lässt sich nicht nachweisen oder auch nur in einzelnen Fällen erkennen, und da ohne kohlige Ausscheidungen Petroleumbildung aus Pflanzensubstanz ausgeschlossen ist, kann auch an der sogenannten vegetabilischen Hypothese nicht festgehalten werden.

Als Hauptvertreter der sogenannten unorganischen Theorie der Petroleumbildung kann Mendelejew gelten. Seine Ausführungen stützen sich auf die Laplace'sche Hypothese von der Entstehung der Erde, welche sich das Innere derselben noch aus einem flüssigen, vorwiegend metallischen Kerne bestehend denkt. Nach Mendelejew ist der Hauptbestandtheil dieses Kerns Kohlenstoffeisen. Zu diesem dringt von der Oberfläche durch vorhandene Spalten und Risse Wasser und wirkt auf dasselbe bei hoher Temperatur und hohem Druck ein, wobei Metalloxyde und gesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen. Die letzteren steigen in Dampfform bis in die kälteren Erdschichten empor, wo sie sich

verdichten und poröse Gesteine und Sandschichten ausfüllen.

Die eigentlichen Entstehungstellen sind nach Mendelejew unter den Orten zu suchen, wo das Öl jetzt vorkommt. Im Kaukasus kommt er in dem mittleren Tertiär (Miocän), in Galizien im älteren Tertiär, dem Eocän, in Pensylvanien dagegen in Devonischen und Silurischen Schichten vor. Können nun auch jene neueren Bildungen und die darunter liegenden Schichten die Rohmaterialien für das Petroleum geliefert haben, so ist es nach der Mendelejew'schen Ansicht, sofern das Erdöl aus der Tiefe kommen soll, kaum möglich anzunehmen, dass unter dem Devon und Silur so viele pflanzliche oder auch tierische Reste sich finden, dass daraus die Entstehung einer so grossen Menge Petroleums genügend erklärt werden könnte. Es muss deshalb nach Mendelejew das Petroleum in diesen alten Formationen auf einen anderen Ursprung zurückgeführt werden, und als solchen nimmt er die Einwirkung von Wasser auf Eisencarbid an.

Die Mendelejew'sche Theorie hat nach ihrem Erscheinen viele Anhänger gefunden und auch in neuester Zeit ist sie durch die Untersuchungen Moissan's über die Metallcarbide wieder gestützt worden ; dennoch trägt dieselbe aber viel Unwahrscheinliches in sich, was aus verschiedenen Einwänden, die im Lauf der Zeit dagegen erhoben wurden, ersichtlich ist.

Einmal ist es durchaus unbewiesen, dass das Petroleum in der Erde seinen Weg stets von unten nach oben genommen und also gewissermassen einen vulkanischen

Ursprung habe. Wäre dies der Fall, so müssten sich doch auch in den Auswürfen der Vulkane petroleumähnliche Körper auffinden lassen, was bekanntlich nicht geschehen ist.

Ferner wäre es kaum möglich, sich dabei die Entstehung stickstoffhaltiger Körper, wie Pyridinbasen etc., die in dem Petroleum aufgefunden worden sind, sowie das Vorkommen von Ammoniak in manchen Gasen zu erklären, wenn das Erdöl durch pyrogene Zersetzung von Metallcarbiden mit Wasser entstanden wäre.

Gegen die Mendelejew'schen Ausführungen, dass das Wasser bis zum glühenden Kern der Erde gelange, wendet Zaloziecki ein, dass dieses nur so weit nach dem Innern der Erde durch Spalten und Risse vordringen könne, als die Erdkruste hart und spröde ist; ein weiteres Vordringen durch die infolge der Hitze erweichten Zonen wäre unmöglich.

Viel wahrscheinlicher ist die jetzt fast allgemein angenommene animalische Theorie der Entstehung des Petroleums. Nachdem schon Leopold von Buch und andere die Ansicht ausgesprochen hatten, dass das Erdöl tierischen Resten entstamme, hat zuerst Wrigley[1]) die Auffassung an der Hand der Verhältnisse in Pensylvanien eingehender studirt. Er bemerkte vor Allem, dass die bitumenreichen Brandschiefer überaus reich an Resten von Sauriern, Mollusken und Fischen aller Art sind, und er begründete näher, dass aus deren organischen Be-

[1]) Special Report on the Petroleum of Pensylvania by Henry E. Wrigley 1875.

standtheilen das Bitumen und das Petroleum sehr wohl entstanden sein könnten.

Andererseits zeigen Schieferthone in nächster Nähe von Kohlenflötzen, obgleich reich an Pflanzenabdrücken, sehr oft kein Bitumen; sie erweisen sich aber stets als bituminös, sobald sie auch noch tierische Reste einschliessen.

H. Höfer[1]) (in seiner Arbeit über »Das Erdöl und seine Verwandten«) und viele andere Vertreter der Wissenschaft, wie Zaloziecki, Whitney, Peckham, sind, insbesondere von geologischen Betrachtungen aus, für die gleiche Ansicht mehr oder weniger rückhaltslos eingetreten.

Eine grosse Schwierigkeit aber für die Hypothese der Bildung von Erdöl aus tierischen Resten bildete die Thatsache, dass alle natürlichen Bitumina nur sehr wenig oder gar keinen Stickstoff enthielten, während man doch weiss, dass bei der Destillation von animalischen Stoffen sehr stickstoffreiche Öle gebildet werden.

Die Thatsache indessen, welche schon lange bekannt war, dass die eigentlichen stickstoffhaltigen tierischen Substanzen rasch der Fäulnis und Verwesung unterliegen, während die Fette äusserst beständig sind, brachte Engler auf die Vermuthung, dass der Petroleumbildungsprozess aus den in der Natur abgelagerten Tierresten erst stattgefunden haben konnte, nachdem die stickstoffhaltigen Theile derselben durch Fäulnis und Verwesung gleichsam verschwunden waren, und dass

[1]) Bolley-Engler. Chem. Techn. »Das Erdöl.«

also nur das restierende Fett eine Umwandlung in Petroleum erfuhr und zwar durch Druck und Wärme, oder vielleicht auch durch ersteren allein.

Jetzt handelte es sich nur noch um den Nachweis, dass Fette überhaupt in Petroleum umgewandelt werden können, und auch dieser Beweis wurde von dem genannten Chemiker erbracht, indem er Fette besonders Fischthran, zuerst im Kleinen, dann im Grossen der Destillation unter starkem Druck unterwarf, wobei dann in der That ein vollständig petroleumartiges Destillat, das »Protopetroleum« erhalten wurde.

Heusler[1]) machte nun aber darauf aufmerksam, dass das von Engler dargestellte künstliche Petroleum sich von dem natürlichen noch wesentlich dadurch unterscheide, dass es unter den leichter siedenden Theilen relativ grosse Mengen Olefine enthalte, und dass — vorausgesetzt, dass das primäre Produkt der Zersetzung ähnlich dem von Engler künstlich dargestellten Produkt sei — nachträglich noch eine weitere Umwandlung der Olefine in Schmieröle stattgefunden haben müsse.

Heusler hält es für wahrscheinlich, dass, etwa analog, wie es ihm gelang, Olefine mittelst Aluminiumchlorid umzuwandeln, durch irgendwelche Reagentien eine Umwandlung der primären Destillationsproducte der Fettstoffe in wirkliches Petroleum herbei geführt worden sei.

Ochsenius[2]) geht noch einen Schritt weiter, in-

---

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **29**, 28.

[2]) Deutsche geol. Ges. **33**, 510.

dem er gemäss seiner Mutterlaugensalz-Theorie annimmt, dass es die Salze des Seewassers gewesen seien, durch welche die Polymerisation der leichten Olefine in Schmieröle herbeigeführt wurde. Einen Beweis für die Richtigkeit seiner Annahme konnte derselbe allerdings nicht beibringen. Es dürfte dies auch schwer fallen, da nicht einzusehen ist, wie wässerige Salzlösungen auf Kohlenwasserstoffe polymerisirend wirken sollen.

In seiner letzten Arbeit [1]) »Zur Frage der Entstehung des Erdöls und über die Selbstpolymerisation der Kohlenwasserstoffe« gibt Engler eine andere Erklärung für den Unterschied zwischen natürlichem Erdöl und sogenannten »Protopetroleum,« wie er das primäre, an leichten Olefinen reiche Product der Zersetzung der Fettstoffe nennt. Es ist bekannt, dass viele chemische Verbindungen unter dem Einflusse gewisser chemischer Agentien sich zu polymerisieren vermögen. Heusler insbesondere hat nachgewiesen, dass man, wie in anderen Mineralölen, so auch in Engler'schen Druck-Destillaten die leichtsiedenden Kohlenwasserstoffe mittelst Aluminiumchlorid in schwere Schmieröle verdichten könne. Indem nun aber Engler darauf hinweist, dass das natürliche Protopetroleum kaum Gelegenheit gehabt haben dürfte, in Berührung mit solchen Agentien (Al_2Cl_6, H_2SO_4, P_2O_5, $ZnCl_2$ etc.) zu kommen, um zumal auf nassem Wege polymerisiert zu werden, gelangt er dann auf Grund einer ganzen Reihe von Experimenten zu der Annahme, dass der Polymerisationsvorgang von Erdölen neben der Mit-

[1]) Berichte der D. chem. Ges. **30**, 2358.

wirkung von Druck und Temperatur hauptsächlich auf die Zeitwirkung zurückzuführen sei. Schon bei der Untersuchung der Destillationsproducte eines sehr hoch siedenden Erdöls aus Java war es aufgefallen, dass eine Mischung, die aus Destillaten vom sp. Gew. 0,8532 bis 0,8907 mit dem mittleren sp. Gew. 0,8799 bestand, nach längerem Stehen das sp. Gew. 0,8917 angenommen hatte. Durch Vermittlung von Dr. Krämer und Dr. Weyel wurden in deren Fabrikbetrieben zu Erkner und Mannheim Bestimmungen über Zunahme des spec. Gewichts von Steinkohlentheer-Destillaten für Engler ausgeführt. In der Fabrik Erkner zeigte das Rohbenzol I nach 20 Tagen eine Zunahme des sp. Gew. von ca. 0,001: Rohbenzol IV nach 20 Tagen von 0,0005, nach 8 Wochen von 0,00145; das sogenannte Leichtöl nach 20 Tagen von 0,0008, nach 8 Wocken von 0,00173.

Auch Braunkohlentheerdestillate erfahren beim längeren Stehen eine merkliche Zunahme des spec. Gewichts, und, was das Wichtigste ist, besonders auch in den Druckdestillaten von Thran, die im Karlsruher Laboratorium seit dem Jahre 1888 in fünf Flaschen aufbewahrt worden sind, beträgt das sp. Gew. (bei 17° C):

1.	Flasche	 0,8221
2.	»	 0,8221
3.	»	 0,8295
4.	»	 0,8292
5.	»	 0,8295

Im Jahr 1888 aber zeigte dieses Destillat das spec. Gewicht 0,8105. Es hat also innerhalb von neun Jahren

schon eine recht erhebliche Zunahme des spec. Gewichts stattgefunden.

Aus dem Ergebniss der ausgeführten Experimente leitet Engler die berechtigte Annahme her, dass die ungesättigten leichteren Kohlenwasserstoffe des Protopetroleums sich in der nach Tausenden von Jahren zählenden Zeit nach ihrer Entstehung einfach von selbst polymerisirt und in Schmieröle verwandelt haben, und dass deshalb auch in einem natürlichen Erdöle leicht siedende, ungesättigte Kohlenwasserstoffe in erheblicher Menge nicht erwartet werden dürfen, eine Auffassung, die mit den neueren Ansichten über das Polymerisationsvermögen der sogenannten ungesättigten Verbindungen in voller Übereinstimmung steht.

Am Schlusse seiner Arbeit giebt Engler ein klares Bild von der chronologischen Entstehung der Erdöle folgendermassen:

Zersetzung der stickstoffhaltigen Substanz der Tierleichen durch Fäulnis und Verwesung unter Hinterlassen des Fettes, Umwandlung dieser Fettreste durch Druck und Wärme, teilweise vielleicht auch durch Druck allein, in Protopetroleum (gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, grossentheils unter 300° siedend) und allmählicher Übergang der leichtsiedenden, ungesättigten Kohlenwasserstoffen dieses Protopetroleums in spec. schwerere und hochsiedende Schmieröle.

Auch der Vorwurf in Betreff des Fehlens der stickstoffhaltigen organischen Verbindungen, welcher von den Gegnern der Theorie stets gegen die animalische Hypothese ohne zutreffende Begründung erhoben, durch die

zahlreichen Versuche von Engler aber fortwährend bekämpft wurde, ist jetzt, nachdem Letzterer sich ein natürliches Petroleum verschaffen konnte, welches noch verhältnismässig jung zu sein scheint, und durch dessen Untersuchung ich beträchtliche Mengen stickstoffhaltiger Stoffe nachweisen konnte, als vollständig beseitigt und überwunden anzusehen.

Das oben erwähnte Öl wurde von Herrn Professor Engler auf seiner Reise nach Egypten und an die Ufer des rothen Meeres an den Korallenküsten des letzteren bei Gebel-Zeit und Gemsah im März 1897 gesammelt.

Auf Anregung dieses meines hochverehrten Lehrers begann ich die Untersuchung dieser Öle und erlaube mir im folgenden experimentellen Theile die Ergebnisse ausführlich zu beschreiben.

I.

Untersuchung des Petroleums aus Korallenriffen des Rothen Meeres.

Über das Vorkommen dieses Öles sei nur kurz Folgendes erwähnt:

Wenn man von Suez aus in südlicher Richtung das rothe Meer befährt, so erreicht man mit dem Segelboot bei gutem Wind in 30–40 Stunden den gegen die Südspitze der Sinaihalbinsel zu gelegenen kleinen Ort Thor. Südwestlich gegenüber Thor, also auf der egyptischen Seite, ziehen sich längs der Küste gewaltige Korallenriffe hin, die theils über dem Meerspiegel hervortreten, theils sich mehr oder weniger tief unterhalb desselben befinden und so für passirende Schiffe eine grosse Gefahr darbieten. Die einzelnen Riffe sind deshalb nicht mittelst Dampfer, sondern nur mit Segelboot zu erreichen.

Schon Fraas hat vor Jahren darauf aufmerksam gemacht, dass an einigen Stellen der Korallenriffe Petroleum-Imprägnationen vorkommen. Es gelang ihm auch, etwas von diesem Öl zu sammeln, doch legte man demselben keine Bedeutung bei, bis eine Gesellschaft vor einigen Jahren dazu überging, Bohrungen auf grössere Ölmengen zu unternehmen. Es wurde auch etwas Öl gefunden, doch lohnte sich die Ausbeute nicht, und jetzt

sind die Bohrungen verlassen. In natürlichen Vertiefungen, auch in künstlich hergestellten Löchern dieser Riffe sammelt sich nach längerer Zeit etwas Öl an, und von diesem entstammt auch die von mir untersuchte Ölprobe. Unter der Voraussetzung dass dieses Öl sich noch auf primärer Lagerstätte befinde und noch relativ jung sei, müsste dasselbe auch noch grössere Mengen stickstoffhaltiger Substanz aufweisen, als andere, sehr alte Öle.

Die zur Untersuchung gebrachten Rohöle aus Aegypten stammten aus den zwei Fundstätten:

1. Gebel-Zeit zu deutsch Öl-Berg, so genannt nach dem Gebirgszug, der sich längs der Küste hinter den Korallenriffen hinzieht und aus dessen ölführenden Imprägnationen schon die alten Ägypter Öl entnahmen, wahrscheinlich zum Zwecke der Verwendung bei der Mumificirung von Leichnamen, wobei sie insbesondere die Bänder, mit denen die Mumien völlig umhüllt sind, mit diesen theerigen Ölen imprägnirten.

2. Gemsah, etwas südlicher gelegen als Gebel-Zeit und interessant durch ein sehr reichhaltiges Vorkommen von Schwefel, welches auch schon im Grossen ausgebeutet wurde. In einer künstlich hergestellten Grube unweit des Landungsplatzes tritt starke Schwefelwasserstoff-Entwicklung auf. Die Petroleumfundorte liegen etwa 4 kilometer nördlich von dieser Stelle unmittelbar an der Küste, direct in Korallen, wie diejenige von Gebel-Zeit.

Physikalische Eigenschaften beider Rohöle.

Die physikalischen Eigenschaften beider Rohöle sind einander ziemlich gleich, nur in Bezug auf das spec. Gewicht und den Siedepunkt weichen sie unwesentlich von einander ab, was aus folgender Besprechung der einzelnen Öle hervorgeht.

Gemsah-Öl.

Das Rohöl von Gemsah zeigt im auffallenden Lichte eine schwach grünliche Fluorescenz, im durchfallenden Lichte eine tief braune bezw. schwarze Farbe; der Geruch ist eigenartig und erinnert an Petroleum und Schwefelwasserstoff. Das Öl ist sehr dickflüssig; bei 0° wird es fest, ohne dass Paraffinausscheidung eintritt, es erstarrt schmalzartig. Auch bei noch niedrigeren Temperaturen konnte Paraffinausscheidung nicht beobachtet werden.

Das spec. Gewicht ergab 0,9860 bei 18° C; der Siedebeginn liegt bei 260° C, bei 75° C fängt das Öl zu schäumen an, bei 90° entweichen Wasserdämpfe, die, auf den oberen Theilen des Fractionskolbens condensirt, als Wassertropfen zurückfliessen und natürlich einen sehr stürmischen Effect hervorrufen, da der Kolbeninhalt schon eine weit höhere Temperatur erreicht hat.

Durch diesen Übelstand wird naturgemäss die Destillation sehr erschwert. Bei 100° C beginnt eine geringe Ausscheidung von Schwefel, und bald tritt eine ziemlich lebhafte Entwickelung von Schwefelwasserstoff in den Vordergrund.

Rohöl von Gebel-Zeit.

Die Farbe und der Geruch sind ähnlich dem vorigen Öle, jedoch ergab das spec. Gewicht 0,9501, der Siedebeginn liegt etwas höher, bei 270° C. In Bezug auf den Schwefelgehalt steht es dem oben erwähnten Öle von Gemsah nach.

Normaldestillation der Rohöle.

Um die Qualität oder practische Verwendbarkeit eines Rohöls festzustellen, existiren in der Technik mehrere Methoden. Meist geschieht dies durch fractionnirte Destillation. Die Ausführung kann wieder in sehr verschiedener Art und Weise erfolgen. Besonders die Methoden von Beilstein, Kissling und von Engler kommen zur Anwendung. Ich wandte zu meinen Versuchen den von C. Engler[1]) construirten Apparat und die dazu von demselben vorgeschriebene, zur Zeit fasst allgemein benützte Methode an.

Die Versuche ergaben die folgenden Resultate:

Petroleum von Gemsah.

Siedebeginn 260° C.

Fraction	ccm.	Sp. Gew.
unter 300°	23,5	0,9050
300—325°	44,5	0,8790
325—365°	10,0	0,9250
Rückstand u. Verlust.	22,0	
	100,00	

[1]) Chem. Ind. 1885, 44, Post Technologie.

Da dieses Öl erst bei 200° zu sieden beginnt und wenig Paraffin ausscheidet, so kann es nur als Schmieröl oder als Brennmaterial (auf den Schiffen, Locomotiven etc.) Anwendung finden.

Petroleum von Gebel-Zeit.

Siedebeginn 270° C.

Fraction	ccm.	Sp. Gew.
unter 300°	25,0	0,8730
300—325°	55,0	0,8690
325—350°	6,0	0,9020
Rückstand u. Verlust	14,0	
	100,00	

Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmungen.

Petroleum von Gemsah.

I. Verbrennung von Gemsah-Rohöl, welches zuvor über Chlorcacium getrocknet war.

Angew. Substanz..... 0,1647 g.
Gewicht der gef. Kohlensäure 0,5030 g.
Dies entspricht..... 83,20 % C.
Gewicht des gef. Wassers.... 0,2090 g.
Dies entspricht..... 14,20 % H.

II. Angew. Substanz..... 0,0648 g.
Gewicht der gef. Kohlensäure 0,2070 g.
Dies enspricht..... 83,26 % C.
Gewicht des gef. Wassers.... 0,0880 g.
Dies entspricht..... 14,40 % H.

Petroleum von Gebel-Zeit.

I. Angew. Substanz..... 0,1260 g.
Gewicht der gef. Kohlensäure 0,3882 g.
Dies entspricht..... 84,00 % C.

Gewicht des gef. Wassers.... 0,1482 g.
Dies entspricht..... 13,70 % H.

II. Angew. Substanz..... 0,0720 g.
Gewicht der gef. Kohlensäure 0,2215 g.
Dies entspricht..... 83,90 % C.
Gewicht des gef. Wassers.... 0,0995 g.
Dies entspricht..... 13,80 % H.

Asche Bestimmung.

Petroleum von Gemsah.

I. Angew. Substanz..... 0,9805 g.
Gewicht der gef. Asche..... 0,0035 g.
oder in Procenten..... 0,35 % Asche.

II. Angew. Substanz..... 4,5750 g.
Gewicht der gef. Asche..... 0,0175 g.
oder in Procenten..... 0,38 % Asche.

Petroleum von Gebel-Zeit.

I. Angew. Substanz..... 2,7917 g.
Gewicht der gef. Asche..... 0,0141 g.
oder in Procenten..... 0,505 % Asche.

II. Angew. Substanz..... 1,8930 g.
Gewicht der gef. Asche..... 0,0080 g.
oder in Procenten..... 0,423 % Asche.

Die qualitative Untersuchung der Asche ergab deutliche Reaction auf Eisen und Calcium.

Schwefel-Bestimmung.

Nachdem schon während der Destillation die starke Schwefelwasserstoff-Entwickelung auf einen bedeutenden Schwefelgehalt hingedeutet hatte, war es angezeigt, den

Schwefelgehalt auch quantitativ zu ermitteln. Zur Schwefel-Bestimmung habe ich die Methode von Carius benutzt.

Das betreffende Rohöl, in einem Gläschen abgewogen, wurde in einer schwer schmelzbaren Röhre mit 10 ccm. rauchender Salpetersäure eingeschmolzen und auf 150° C sechs Stunden lang in einem Bombenofen erhitzt. Nach dem Erkalten wurden die Gase abgelassen, die Röhre wieder zugeschmolzen und weitere sechs Stunden auf 200° erhitzt.

Dieselbe Operation wurde noch ein Mal wiederholt und die Röhre abermals auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die klare Lösung aus der Röhre quantitativ herausgespült und in bekannter Weise die gebildete Schwefelsäure nach dem Verjagen der Salpetersäure mit Chlorbarium gefällt und als Bariumsulfat gewogen.

Petroleum von Gemsah.

I.	Angew. Substanz.....	0,5840 g.	
	Gew. des gef. Bariumsulfats.	0,1030 g.	
	Dies entspricht.....		2,50 % Schwefel.
II.	Angew. Substanz.....	1,3735 g.	
	Gew. des gef. Bariumsulfats.	0,2210 g.	
	Dies entspricht.....		2,24 % Schwefel.

Petroleum von Gebel-Zeit.

Angew. Substanz.....	0,9490 g.	
Gew. des gef. Bariumsulfats.	0,0700 g.	
Dies entspricht.....		1,0 % Schwefel.

Stickstoff-Bestimmung.

Es wurde die volumetrische Methode von Dumas angewendet.

Petroleum von Gemsah.

I.	Angew. Substanz.....	0,4147 g.
	Gef. Menge von N = ...	1,2 ccm.
	bei dem Barom. Stand	751 mm.
	und der Temp.	17° C.
	Dies entspricht.....	0,30 % N.
II.	Angew. Substanz.....	0,2676 g.
	Gef. Menge von N = ...	0,7 ccm.
	bei dem Barom. Stand	762 mm.
	und der Temp.	16° C.
	Dies entspricht.....	0,306 % N.

Beide Werte liegen innerhalb der Fehlergrenzen, so dass dieses Petroleum jedenfalls nur sehr geringe Spuren von Stickstoff enthält. Anders verhält es sich mit dem :

Petroleum von Gebel-Zeit.

I.	Angew. Substanz.....	0,3285 g.
	Gef. Menge von N = ...	2,1 ccm.
	bei dem Barom. Stand	754 mm.
	und der Temp.	17° C.
	Dies entspricht.....	0,70 % N.
II.	Angew. Substanz.....	0,2040 g.
	Gef. Menge von N = ...	0,9 ccm.
	bei dem Barom. Stand	754 mm.
	und der Temp.	18° C.
	Dies entspricht.....	0,504 % N

Petroleum von Gemsah enthält also im Mittel :

C =	83,2 %
H =	14,30
Asche =	0,36
S =	2,45
N =	0.30
	100,61

und das Petroleum von Gebel-Zeit im Mittel :

C =	83,95
H =	13,75
Asche =	0,43
S =	1,00
N =	0,60
	99,73
	100,00
Verlust oder O =	0,27 %

Auffindung der stickstoffhaltigen Basen im Erdöl von Gebel-Zeit.

Um das Öl auf pyridinartige und andere stickstoffhaltige basische Verbinduugen zu untersuchen, wurden 600 g. Rohöl in 1200 ccm. Ligroin gelöst, mit 500 ccm. zehnprozentiger Salzsäure in einem Dreiliter-Rundkolben kräftig durchgeschüttelt, bei 50-60° C am Rückflusskühler unter öfterem Umschütteln drei Stunden erwärmt und die erhaltene klare Salzsäurelösung, welche die als salzsaure Salze gelösten stickstoffhaltigen Basen enthielt, im Scheidetrichter von dem Öle getrennt.

Diese Operation wurde noch ein Mal bei Anwendung von zwanzigprozentiger Salzsäure wiederholt.

Die vereinigten Salzsäurelösungen wurden alsdann filtrirt, mit Kalilauge schwach alkalisch gemacht und, nachdem der entstandene Niederschlag abfiltrirt war, die alkalische Lösung wiederholt ausgeäthert.

Der über Ätzkali getrocknete ätherische Auszug hinterliess beim Verdunsten eine kleine Menge einer braunrothen zähen Flüssigkeit von eigentümlichem basischen Geruche, der an die stickstoffhaltigen Basen der aliphatischen Reihe erinnerte.

In dem erhaltenen Producte wurde durch eine Verbrennung der Stickstoffgehalt bestimmt.

Angew. Substanz	0,1307 g.
Gef. Menge von N =	4,4 ccm.
bei 759 mm. Bar. Stand und der Temperatur	21° C.
Dies entspricht	3,92 % N.

Da ich wegen der zu geringen Menge der erhaltenen Substanz nur den Stickstoffgehalt bestimmen konnte, führte ich die oben beschriebene Operation noch ein Mal, jedoch mit grösseren Quantitäten durch.

1800 g. Rohöl wurden mit 3 Liter Ligroin in drei Fünfliterrundkolben gemischt, mit 1500 g. fünfzehnprozentiger Salzsäure geschüttelt, erwärmt und im Scheidetrichter getrent. Um alle Basen vollständig auszuziehen, wurde das Ausschütteln mit Salzsäure etc. wiederholt. Die vereinigten Sälzsäurelösungen wurden filtrirt, mit Kalilauge schwach alkalisch gemacht; der entstehende Niederschlag und das Filtrat wurden nach dem Abfiltriren gesondert weiter behandelt.

a) Die schwach alkalische Lösung wurde ausgeäthert und über Ätzkali getrocknet.

b) Der oben erwähnte Niederschlag wurde mit etwa 200 ccm. Alkohol durchgeschüttelt, am Rückflusskühler erhitzt und die zuvor filtrirte, alkoholische Lösung auf dem Wasserbade vorsichtig abgedampft.

Der zurückbleibende braune Rückstand wurde mit Äther aufgenommen und die filtrirte, gelb gefärbte ätherische Lösung mit jener bei a) erhaltenen vereinigt. Die ätherischen Lösungen wurden abgedampft, wobei indessen nur kleine Mengen stickstoffhaltiger Basen zurückblieben. Um diese näher zu characterisiren, wurden sie in conc. Salzsäure gelöst, die Lösung dann mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, filtrirt und das Filtrat mit 2 g. in wenig Wasser gelöstem Platinchlorid gefällt. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, bei 70-80° C getrocknet und gewogen. Ausbeute etwa 1,3 g. Das erhaltene Product ist zwar in Alkohol löslich, aber nicht daraus krystallisirbar; in heissem Wasser ist es sehr wenig löslich und schmilzt in ihm zu einer zähen Mässe, in Äther ist es unlöslich.

Um einen näheren Einblick in die Zusammensetzung dieses Platindoppelsalzes zu gewinnen, wurde dasselbe einer Analyse unterworfen.

Untersuchung des stickstoffhaltigen Platinsalzes.

A. Platinbestimmung.

I. Angew. Substanz..... 0,2010 g.
Gewicht des gef. Pt..... 0,0395 g.
entsprechend 19,65 % Pt.

II. Angew. Substanz..... 0,1275 g.
Gewicht des gef. Pt..... 0,0250 g.
entsprechend 19,60 % Pt.

B. Stickstoffbestimmung.

I. Angew. Substanz..... 0,2000 g.
Gef. Menge von N = ... 5,2 ccm.
bei 755 mm. Bar. Stand und der Temp. 21° C.
Dies entspricht 2,90 % N.

II. Angew. Substanz..... 0,1800 g.
Gef. Menge von N = ... 4,5 ccm.
bei 755 mm. Bar. Stand und der Temp. 19° C.
Dies entspricht 2,87 % N.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

I. Angew. Substanz..... 0,1835 g.
Gew. der gef. Kohlensäure 0,3273 g.
Dies entspricht 48,10 % C.
Die Wassertoffbestimmung ging verloren.

II. 0,1530 g. Substanz gaben.. 0,2690 g. Kohlensäure und
0,0732 g. Wasser.
Dies entspricht 47,94 % C und
5,31 % H.

III. 0,1373 g. Substanz gaben.. 0,2390 g. Kohlensäure und
0,0642 g. Wasser.
Dies entspricht 47,48 % C und
5,19 % H.

Nimmt man aus allen diesen Daten das Mittel, so erhält man folgende Procentzahlen :

Pt = 19,6 %
N = 2,88 %
C = 47,84 %
H = 5,25 %

Wegen unzureichender Menge an Material konnte der Chlorgehalt nicht bestimmt werden; er berechnet sich für 19,6 Platin auf 21,3 % Chlor.

Pt.	19,60 :	198	= 0,1 =	1,0
N	2,88 :	14	= 0,2 =	2,0
C	47,84 :	12	= 4,0 =	40,0
H	5,25 :	1	= 5,2 =	52,0
Cl	21,30 :	35,5	= 0,6 =	6,0
	96,87			

$N_2C_{40}H_{52}PtCl_6$

$(NC_{20}H_{26})_2PtCl_6$

Nach dieser Formel dürfte mit grosser Wahrscheinlichkeit ein Gemisch hochmolecularer Pyridin- oder Piperidin-Basen vorliegen.

Die Untersuchung eines Asphalts von der Küste des Toten Meeres.

Auf seiner wissenschaftlichen Reise nach Egypten und Palästina hat C. Engler an der Küste des Toten Meeres ziemlich compacte Stücke Asphalt gefunden, der vielleicht mit dem Erdöl von Gebel-Zeit und Gemsah in einer gewissen genetischen Beziehung steht.

Das Tote Meer ist schon oft der Gegenstand lebhafter geologischer Erörterungen gewesen. Auf Grund ausführlicher Forschungen kamen hervorragende Gelehrte zu der Überzeugung, dass das Tote Meer, die Akaba Bucht, das Rothe Meer und die grossen Seen von Central Afrika: Victoria, Tanganyika und Nyassa, eine einzige Verwer-

fungsspalte bilden, welche infolge verschiedener Erdevolutionen im Verlaufe von grossen Zeiträumen entstanden ist.

C. Suess hält die Bildung dieser riesigen Spalte durch die Annahme einer Spannung für erklärbar, deren Richtung senkrecht steht zu der Richtung der Spalte.

Auf Grund seiner Forschungen und der an Ort und Stelle gemachten Beobachtungen zieht C. Engler den wohl berechtigten Schluss, dass in der Richtung dieser Spalte mehrere Petroleum-Quellen vorhanden sein müssen.

Schon der berühmte Reisende Liwingstone erwähnt in seiner Reisebeschreibung eine Petroleumquelle am Ufer des Victoria-Sees.

Man wird kaum fehl gehen, wenn man einen Zusammenhang annimmt zwischen dem Asphalt von der Küste des Toten Meeres und den Erdölquellen, welche in der erwähnten Verwerfungsspalte z. B. bei Gemsah und Gebel-Zeit zu Tage treten.

Bei den obwaltenden klimatischen Verhältnissen verdunsteten die leichter flüchtigen Bestandtheile des in der Bildung begriffenen Erdöls, während die schwer flüchtigen Theile einer Oxydation unterlagen; es entstand mit der Zeit auf diese Weise Asphalt.

Um auch auf chemischen Wege die genetische Beziehung des Asphaltes und des Rohöles von Gemsah und Gebel-Zeit festzustellen, habe ich den Asphalt näher untersucht.

Die Resultate der Untersuchung sind folgende:

A. Schwefelbestimmung.

0,3 g. Asphalt wurden in einer Bombenröhre mit 3 ccm. reiner rauchenden Salpetersäure nach Carius zuerst 5 Stunden auf 150° C erhitzt.

Nachdem die entstandene Kohlensäure durch vorsichtiges Öffnen der Röhre abgeblasen war, wurde diese wieder zugeschmolzen, während des gleichen Zeitraumes auf 200° C erhitzt und dann die entstandene Schwefelsäure als Bariumsulfat bestimmt.

I. Angew. Substanz..... 0,3000 g.
Gef. Menge Bariumsulfat.... 0,2037 g.
Dies entspricht einem Schwefelgehalte von 9,33 %.

II. Angew. Substanz..... 0,3884 g.
Gef. Menge Bariumsulfat.... 0,2672 g.
Dies entspricht einem Schwefelgehalte von 9,46 %.

B. Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

I. Angew. Substanz..... 0,0752 g.
Gewicht der gef. Kohlensäure 0,2123 g.
» des gef. Wassers.... 0,0614 g.
Dies entspricht C = 76,99 %
und H = 9,07 %

II. 0,0643 g. Substanz gaben .... 0,1820 g. Kohlensäure und 0,0513 g. Wasser.
Dies entspricht C = 77,18 %
und H = 8,85 %

C. Stickstoffbestimmung.

I. Angew. Substanz..... 0,1415 g.
Gef. N = ... 2,5 ccm. bei 756 mm. Ba.-Stand und der Temp. 20° C.
Dies entspricht N = 2,01 %.

II. Angew. Substanz..... 0,3015 g.
Gef. N = ... 6,1 ccm. bei
750 mm. Bar.-Stand und der Temp. 18° C.
Dies entspricht N = 2,20 %.

Aschenbestimmung ergab 0,5 % braungelbe Asche, in der Eisen und Kalk nachgewiesen werden konnte.

Destillation des Asphaltes.

Es wurde eine Menge von 143 g. Asphalt einer Rohdestillation aus mehreren kleineren Retorten bis zur Coaksbildung unterworfen. Es gingen 73 g. = 51 % schwerer Öle über, während als coaksartiger Rückstand 45 g. = 32 % zurückblieb, so dass der Verlust an Gasen und nicht condensirbaren Dämpfen 25 g. = 17 % betrug.

Der bei der Destillation auftretende starke Schwefelwasserstoff- und merkaptanartige Geruch steht mit dem gefundenen Schwefelgehalt von 9,5 % in Übereinstimmung.

Fraktionirte Destillation.

Von dem auf diese Weise erhaltenen Rohdestillat wurden 50 ccm. der fractionirten Destillation unterworfen.

Fraction	ccm.	auf 100 berechnet.	
50—150°	4	8	
150—200°	4	8	
200—250°	3	6	
250—300°	5,5	11	
300—380°	11,5	23	(Paraffinhaltig)
Zurückbl. Theer	18,0	36	
Verlust	4,0	8	
	50,0	100	

Da der Asphalt beim Zerreiben einen intensiven Geruch nach Ichthiol zeigt, wurden die Fractionen von 100°—250°, die denjenigen des Ichthiols entsprechen, einer weiteren Fractionirung unterworfen.

Zwischen 100°—250° gingen 12 % des Rohasphaltes über.

Dieses Öl (100°—250°) zeigte deutlich die Reactionen des Ichthiols mit conc. Salzsäure und Schwefelsäure. Eine quantitative Bestimmung des Schwefels in diesem Öl ergab 4,21 % Schwefel.

Der untersuchte Asphalt enthält also :

77,18 %	Kohlenstsff.
9,07 %	Wasserstoff.
9,40 %	Schwefel.
2,10 %	Stickstoff.
0,50 %	Asche.
98,25 %	

Der an 100 fehlende Rest dürfte theils als Verlust, theils als Sauerstoff in Rechnung zu ziehen sein.

Vergleicht man diese Zahlen mit denjenigen der Analysen für die Rohöle von Gebel-Zeit und Gemsah, so ist der ziemlich hohe Schwefel- und Stickstoffgehalt des Asphalts auffallend, während der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt geringer ist, als bei den beiden Ölen. Das Gesammtbild der Analysen lässt als unzweifelhaft die nahen genetischen Beziehungen der beiden Naturproducte erkennen, die sich im Grossen und Ganzen nur hinsichtlich der Zeit ihrer Entstehung von einander unterscheiden dürften.

II.

Ueber Zersetzung von festen und flüssigen Kohlenwasserstoffen durch Druck und Hitze.

Der Zersetzungsprozess des festen Paraffins und der hochsiedenden Kohlenwasserstoffe bei höherer Temperatur und unter Druck, so wie auch die Bedingungen, unter denen der Prozess zur Gewinnung von leichteren Kohlenwasserstoffen am besten vor sich geht, ist bis jetzt noch wenig untersucht worden, obgleich ein Einblick in diese ohne Zweifel sehr complizirten Verhältnisse sowohl für die Wissenschaft als auch für die Industrie von grossen Interesse ist.

Die zwei Methoden, deren man sich in der Petroleum-Industrie zur Aufarbeitung der Petroleum-Rückstände auf Leuchtöl bedient, sind der sogenannte Cracking-Prozess und das Verfahren der Überdruckdestillation nach Krey (D. R. P. N° 37728).

Während der sogenannte Cracking-Prozess auf der Überhitzung der hochmolecularen Kohlenwasserstoffe der Residuen durch Berührung derselben oder ihrer Dämpfe mit den heissen Wandungen des Destillierapparates beruht, bezweckt das Verfahren nach Krey, die Residuen durch Erhitzen in einer gusseisernen Destillierblase unter wechselndem Drucke von 4—10 Atmosphären in leichtere Kohlenwasserstoffe zu zersetzen.

Die inneren chemischen Vorgängen, die der Bildung der neu entstehenden Kohlenwassertoffe zu Grunde liegen, kennt man bis jetzt noch nicht. Ausser den bemerkenswerthen Beobachtungen von Krämer und Spilker, dann von Zaloziecki, die dieser Frage ihre Aufmerksamkeit zugewandt haben, liegen bis jetzt nur die Versuche von Thorpe und Young[1]) und neuerdings die Arbeiten von Engler[2]) und seinen Schülern (Jezioranski, Grüning und Schneider) vor, die geeignet sind, die Lösung der Frage herbeizuführen.

Da die Residuen der Petroleumindustrie, die dem einen oder dem anderen technischen Verfahren unterworfen werden, ohne Zweifel aus hochmolecularen Kohlenwasserstoffen bestehen, so muss man sich vorstellen, dass sie in verschiedener Weise bei höherer Temperatur mit oder ohne Druck, in niedere Kohlenwasserstoffe zu zerfallen vermögen. Es spielt sich ein Spaltungsprozess ab, der in ungemein complizierter Art je nach den bei der Spaltung obwaltenden Bedingungen verlaufen kann. Es bilden sich Spaltungsproducte, paraffinischen, olefinischen, oder cyklischen Characters, die in Bezug auf den gespaltenen hochmolecularen Kohlenwasserstoff entweder gleich grosse Spaltstücke oder verschieden grosse Bruchstücke desselben vorstellen, wobei natürlich auch an Wasserstoffwanderung, an Abspaltung von Wasserstoff und selbst an Abscheidung von Kohle in Form von Coaks gedacht werden muss.

---

[1]) Ann. der Chem. u. Pharm. **165**, 1.

[2]) Berichte der D. chem. Ges. **30**,

Da die zunächst auftretenden Spaltungsproducte aber zum Theil sehr labile Gebilde darstellen, wird durch den nun folgenden Condensations- und Dissociationsprozess der Verlauf der Reaction immer complizirter, so dass von den primär verlaufenden Prozessen, die fortwährend durch Abbau- und Aufbaureactionen in schneller Aufeinanderfolge abgelöst werden, kein sicheres Bild gewonnen werden kann.

Dass natürlich bei diesen eben dargelegten Vorgängen sowohl die Temperatur, als auch der Druck eine wesentliche Rolle spielen, ist wohl selbstverständlich, und der Einfluss dieser Bedingungen findet auch in den untersuchten Producten des einen oder anderen Verfahrens in prägnanter Weise seinen Ausdruck.

Auch über die Spaltungsstellen, an welchen die hochmolekularen Kohlenwasserstoffe in kleinere gleich oder verschieden grosse paraffinische oder olefinische Spaltstücke zerfallen, herrscht ebensowenig Klarheit, wie über den Einfluss, den Druck und Hitze auf die Spaltstelle ausüben.

Während Haber (Habilitationsschrift, Karlsruhe 1895) bei der pyrogenen Zersetzung niederer aliphatischer Kohlenwasserstoffe nachwies, dass die primären Produkte der Zersetzung kleinere paraffinische und grössere olefinische Spaltstücke sind, beobachteten Thorpe und Yung bei der Zersetzung von festem Paraffin unter Druck und Hitze dagegen Spaltung in der Mitte der Kette, in Olefine und Paraffine von gleich grossem Kohlenwasserstoffgehalt, von denen sie verschiedene Repräsentanten beider Klassen nachweisen und isoliren konnten. Sie

destillierten z. B. 6 g. reines bei 41,5° C. schmelzendes Paraffin in einer zugeschmolzenen V-förmig gebogenen Schenkelröhre hin und zurück.

Nach zwölfmaliger Wiederholung dieser Operation blieb der grössere Theil der Substanz bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und das Paraffin war in Spaltproducte von niederen Kohlenstoffgehalt übergeführt.

Weitere Versuche, um zu constatiren, unter welchen Bedingungen am leichtesten dieser Zersetzungsprozess des Paraffins zu Stande kommt, haben Thorpe und Young nicht durchgeführt. Sie schreiben über diesen Punkt: »Obgleich keinerlei Schwierigkeit besteht, auf diese Weise die schliessliche Umwandlung festen Paraffins in flüssige Produkte zu erreichen, so scheint doch die Schnelligkeit dieser Umwandlung von Bedingungen abhängig zu sein, welche genügend festgestellt zu haben wir bis jetzt noch nicht behaupten können.«

Von diesem Gesichtspunkte aus schien es daher nothwendig, die Versuche von Thorpe und Young zu wiederholen, da anzunehmen war, dass durch Anwendung von grösserem Druck und mit erhöhter Temperatur schon bei den ersten Destillationen auch eine schnelle Umwandlung in flüssige Theile bewirkt werden müsse, während bei jenen Versuchen der Druck erst allmählich durch Absprengung gasförmiger Spaltstücke von Destillation zu Destillation erreicht wurde.

Ferner haben Thorpe und Young diese Versuchsanordnung auch auf die Zersetzung von flüssigen Kohlenwasserstoffen vom Siedepunkt 250°C ausgedehnt, aber trotz vieler Versuche mit stets negativen Ergebnisse.

Auf Grund dieser Versuche glauben sie die Behauptung aufstellen zu können, dass nur Paraffine von hohem Siedepunkte, welche unter gewöhnlichen Bedingungen fest sind, in dieser Weise einer Zersetzung fähig seien, die von der complizirteren Zusammensetzung des festen Paraffins abhängig zu sein scheint, dass aber ein Gemisch paraffinischer und olefinischer Kohlenwasserstoffe vom Siedepunkt 255°C dieser Zersetzung nicht anheimfällt. Wenn Thorpe und Young nach 21maligen Hin- und Herdestilliren des Paraffingemisches zu diesem Resultat gelangten, so gingen sie bei ihrer Versuchsanordnung von der nicht ganz richtigen Voraussetzung aus, dass die Zersetzung eines Kohlenwasserstoffes mehr mit seiner Siedetemperatur als mit der absoluten Temperatur zusammenhänge. Meine Versuche zeigten dem gegenüber, dass auch niedriger siedende Kohlenwasserstoffe sich zersetzen, wenn man durch Erhöhung des Druckes die Temperatur so hoch steigert, dass die Siedetemperatur überschritten wird.

Die Zersetzung des festen Paraffins.

Sechs Gramm festes, bei 62°C schmelzendes Paraffin wurden in einer einen Winkel von 160–170° bildenden zweischenkligen Natronglasröhre eingeschlossen. Die beiden Schenkel wurden in zwei sich gegenüberstehenden Bombenöfen eingeführt, der das Paraffin enthaltende Schenkel (z. B. der Rechte) wurde auf 350°C, der andere leere Schenkel auf 150°C erhitzt. Um von vornherein Überdruck in der Röhre zu haben, wurde 1 ccm. Ligroin (v. S. P. 30°C) hinzugefügt.

Nach Verlauf von zwanzig Stunden war das Paraffin überdestillirt. Das Destillat war nach dem Erkalten von butterartiger Consistenz und weiss. Der linke Schenkel wurde etwas in die Höhe gedreht, und durch Erwärmen das Paraffin in den rechten Schenkel zurückgeschmolzen. Nach weiterer zwanzigstündiger Erhitzung war das Destillat schon dünnflüssiger und hatte eine hellbraune Farbe angenommen. Dieselbe Operation wurde dann noch einige Male wiederholt. Nach der sechsten Destillation war das Destillationsproduct dunkelbraun und erst nach dem siebenten Male blieb es bei gew. Temperatur flüssig. Beim Öffnen der erkalteten Röhre war ein mässiger Druck vorhanden und der leere Schenkel, der beim Beginn der Destillation das Paraffin enthalten hatte, zeigte in seinem Inneren eine nicht unbeträchtliche Menge coaksartiger Ausscheidungen.

Der Versuch wurde nun in der Weise abgeändert, dass der das Paraffin enthaltende Schenkel auf 500°C, der leere dagegen auf 250°C erhitzt wurde. Dabei zeigte sich nun, dass nach 24-stündigen Erhitzen der Prozess der Spaltung im Vergleich zur früheren Versuchsanordnung schon erheblich weiter fortgeschritten war, indem das Paraffindestillat jetzt schon eine dunkelbraune halbflüssige Masse bildete.

Nach noch einmaliger Operation erhielt ich ein dunkelbraunes Destillationsproduct, das bei gewöhnlicher Temperatur leichtflüssig war. Beim Öffnen der Röhre wurde ein nicht unwesentlicher Druck wahrgenommen, so dass das Gas ziemlich energisch aus der Capillare entwich. Der Befund an Coaksrückstand bei diesem Versuch war der gleiche, wie beim vorigen.

Aus den erhaltenen Resultaten geht unzweideutig hervor, dass der Zersetzungsprozess sehr abhängig vom Druck und der Temperatur ist und dass, bei günstiger Regulierung des Druckes und der Hitze die Zersetzung rascher vor sich geht, als wenn erst nach und nach, von Destillation zu Destillation, der Druck dadurch erzeugt wird, dass allmählich erst gasförmige und leichtflüchtige Zersetzungsproducte gebildet werden.

Die Zersetzung der flüssigen Kohlenwasserstoffe.

Nach diesen Vorversuchen mit festem Paraffin konnte man schon a priori die Zersetzung auch von flüssigen Kohlenwasserstoffen vom Siedepunkte 250°—300° erwarten, die bei den Versuchsbedingungen von Thorpe und Young selbst bei 21maliger Destillation der Zersetzung Wiederstand geleistet hatten, wenn nur für den nöthigen Druck und damit auch für die genügend hohe Temperatur Sorge getragen wurde.

Da Thorpe und Young bei ihren Experimenten zur Zersetzung der flüssigen Kohlenwasserstoffe in den Röhren den entsprechenden Druck nicht erzeugten und aus diesem Grunde nur negative Ergebnisse erzielten, habe ich bei meinen Versuchen auf die Erzeugung des entsprechenden Druckes besonderes Gewicht gelegt.

Zu diesem Zwecke wurde jedesmal dem Röhreninhalt 1 ccm. Ligroin (Sdp. 30°C) hinzugefügt; ferner wurden beide Schenkel auf verschiedene Temperaturen erhitzt, im Gegensatz zu den Versuchen von Thorpe und Young, die nur den einen Schenkel einer hohen Temperatur aus-

setzten. Auch operirte ich mit immer steigenden Quantitäten von Substanz.

A. Zersetzung eines russischen Schmieröls aus Baku von Nobel. Sp. Gew. 0,90388.

Es wurden etwa 15 ccm. des Öles vom Sp. Gew. 0,90388 mit 1 ccm. Ligroin (Sdp. 30°C) in einer zweischenkeligen leicht gebogenen 90 cm. langen Natronglasröhre eingeschlossen. Da die Beobachtung gemacht wurde, dass aus der Röhre immer etwas Ligroin verdampft, das beim Zuschmelzen derselben durch Entzündung Schwierigkeiten bereitet, so wurde das Ligroin in einem Capillarröhrchen eingeschlossen und die Öffnung in der Capillare mit etwas festen Paraffin zugekittet.

Die auf diese Weise beschickte Röhre wurde in zwei sich gegenüberstehenden Bombenöfen gelegt und beide Schenkel, der eine auf 450°C, der andere auf 150°C erhitzt. Nach 25-stündiger Erhitzung resultirte ein ziemlich leichtflüssiges Destillat.

Um das Öl noch weiter zu zersetzen, wurden 25 ccm. des Schmieröles mit 1 ccm. Ligroin (Sdp. 30°C) in derselben Weise erhitzt, der eine Schenkel auf 500°C, der andere auf 125°C. Nach 24-stündiger Erhitzung hatte sich in dem auf 125°C erhitzten Schenkel eine leicht bewegliche Flüssigkeit angesammelt.

Beim Öffnen der Röhre entwich eine grosse Menge brennbarer Gase und in dem auf 500°C erhitzten Schenkel, der anfänglich die Substanz enthalten hatte, war eine beträchtliche Menge Kohle ausgeschieden.

Bestimmung des spec. Gewichtes und Nachweis der Polymerisation des Destillationsproductes.

Das auf diese Weise gewonnene Destillat zeigte auf der Mohr'schen Waage ein spec. Gewicht von 0,8398 bei 15°.

Aus diesem Befunde konnte man schon entnehmen, dass die Zersetzung eine ziemlich weitgehende gewesen sein musste, da das spec. Gewicht des Rohöls 0,90388 betragen hatte. Das Destillat war dunkelbraun und klar. Nach Verlauf zweier Tage hatte sich die Flüssigkeit etwas getrübt, zeigte eine bläuliche Fluorescenz und mit dieser Veränderung war eine Erhöhung des spec. Gewichtes auf 0,8440 bei 15° C eingetreten, ein Umstand, der auf Polymerisationserscheinungen hindeutet.

Eine andere Portion des flüssigen Destillates zeigte nach dem Öffnen der Röhre das spec. Gewicht 0,8609 bei 13° C, nach einem Tage betrug es schon 0,8626 bei 13° C.

Darstellung grösserer Mengen der Zersetzungproducte des Schmieröles.

Nachdem es mir gelungen war, die Zersetzung des Öles mittelst Druck und Wärme herbeizuführen, musste es von Interesse sein zu untersuchen, wie weit der Zersetzungsprozess im allgemeinen vor sich geht und welche Bestandtheile das Destillationsproduct enthält. Um eine genügende Menge des flüssigen Destillates zu erhalten, wurde das Schmieröl in einer dazu erforderlichen Anzahl von Röhren, die mit je 25 ccm. Substanz beschickt waren,

erhitzt. Der eine, die Substanz enthaltende Schenkel, wurde auf 500°C, der andere — das Destillat — auf 110° erhitzt. Aus jeder Röhre erhielt ich etwa 20 ccm. Destillat, der Rest hatte sich in Gase und Kohle verwandelt.

Fractionirte Destillation des flüssigen Productes.

100 ccm. des flüssigen Productes wurden einer fractionirten Destillation nach der bekannten und allgemein angenommenen Engler'schen Methode unterworfen.

Sie ergab folgende Resultate:

Beginn des Siedens 47° C.

Fraction von	ccm.
47—75° C	7,5
75—100° »	4,0
100—125° »	4,8
125—150° »	6,7
150—175° »	8,0
175—200° »	6,0
200—250° »	20,0
250—300° »	19,5
über 300° »	23,5
	Sa 100,0

Nachweis der Olefine und Paraffine.

Zum Nachweis der Olefine bediente ich mich der Bromierungsmethode, die schon in der Abhandlung von Thorpe und Young erwähnt ist, und durch welche sie Olefine und Paraffine nachzuweisen und zu isolieren vermochten. Sie ist später von Engler mit einiger Modification (ätherische Verdünnung) wieder angewendet und neuerdings besonders von Heusler[1]) ausgebildet und empfohlen worden.

[1]) Ber. der D. chem. Ges. **25**, 1670 und **28**, 490.

Sie beruht darauf, dass bei der Einwirkung von Brom auf ein Gemisch ungesättigter und gesättigter Kohlenwasserstoffe in der Kälte zunächst nur die Olefine angegriffen, das heisst in Bromadditionsproducte verwandelt werden, während die paraffinischen Kohlenwasserstoffe unter diesen Bedingungen unverändert bleiben und letztere erst dann unter Bromwasserstoffentwickelung in Bromsubstitutionsproducte übergeführt werden, wenn alle Olefine durch Brom abgesättigt sind. Diese beiden chemischen Vorgänge können bei rechtzeitiger Unterbrechung der Reaction getrennt werden, sobald nämlich die leicht wahrnehmbare Bromwasserstoffabspaltung den Beginn der Substitution anzeigt. Aus der Menge des verbrauchten Broms lässt sich dann ein Schluss auf die Menge der im Öl enthaltenen Olefine ziehen, und deren Bromderivate können durch Vacuumdestillation getrennt werden.

Das flüssige, durch Druckdestillation gewonnene Product wurde nun einer fractionnirten Destillation unterworfen und der Theil, welcher von 47—250°C überging — es waren etwa 100 ccm. — in 200 ccm. absoluten Äther gelöst und unter Abkühlung auf etwa -18°C der Bromirung unterworfen.

Das aus einer Bürette tropfenweise zugesetzte Brom wurde anfangs sofort vom Öl absorbirt und erst nach einiger Zeit begann sich Bromwasserstoff zu entwickeln. Der Verbrauch an Brom bis zu diesem Punkte betrug 19 ccm. Nimmt man in dem Gemisch, das von 47—250°C siedet, als Mittel ein Olefin $C_{10}H_{20}$ an (Siedepunkt

173°C [1]) so ergibt sich aus dem Bromverbrauch von 19 ccm. = 60 g, als Mittel etwa 52 Prozent Olefine.

Genauere Angaben über den Prozentgehalt an Olefinen würde man erhalten, wenn man einzelne Vertreter dieser Klasse herausfractionieren und diese der Bromirung unterwerfen würde. Für den vorliegenden Zweck genügte indessen der vorstehende Nachweis.

Um vorhandenes Brom und Bromwasserstoffsäure zu entfernen, wurde durch die weingelb gefärbte Flüssigkeit ein starker Luftstrom geleitet und dann das Öl der Wasserdampfdestillation unterworfen. Zuerst gingen die unveränderten Öle, Paraffine und Naphtene, der Menge nach etwa 21 ccm., über, die sich dadurch kennzeichnen, dass sie auf dem Wasser schwimmen; dann folgten die im Wasser untersinkenden Bromide.

Die ersten 25 ccm. der Bromide destillirten unzersetzt, während die noch im Kolben vorhandenen hochsiedenden Bromide sich zu zersetzen begannen. Als Rückstand verblieb im Kolben eine harzige schwarze Masse, die keine weitere Verarbeitung zuliess.

Um die durch Brom nicht angegriffenen Öle, Paraffine und Naphtene, von Bromiden möglichst zu trennen, wurden sie noch einige Male der Wasserdampfdestillation unterworfen, vom Wasser getrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und das trockene Öl, zur Zerstörung der letzten Spuren von Bromverbindungen, 12 Stunden mit metallischem Natrium am Rückflusskühler im Ölbade erhitzt.

---

[1]) Hexadecylen, $C_{16}H_{32}$, »Ceten« Siedepunkt 240°C bei gewöhnlichem Druck.

Elementaranalyse des flüssigen Destillates, das unter 250°C siedet.

A. Vor der Bromierung.

I. Angew. Substanz = 0,0910 g. gaben :
0,2865 g. Kohlensäure und
0,1121 g. Wasser.

Diesen Zahlen entsprechen :

C = 85,86 %
H = 13,68 %
99,54

II. 0,064 g. Substanz gaben :
0,2020 g. Kohlensäure und
0,0791 g. Wasser

Daraus berechnet sich :

C = 86,08 %
H = 13,73 %
99,81

C_nH_{2n} verlangt :

85,72 % C.
14,28 % H.

B. Nach der Bromierung.

I. 0,1272 g. Substanz gaben :
0,3977 g. Kohlensäure und
0,1643 g. Wasser.

Daraus berechnet sich :

C = 85,27 %
H = 14,35 %
99,62

II. 0,0793 g. Substanz gaben :
0,2486 g. Kohlensäure und
0,1020 g. Wasser.

Daraus berechnet sich :

C = 85,33 %
H = 14,27 %
99,60

Aus den Analysenergebnissen und der verbrauchten Menge Brom geht hervor, dass das Druckdestillat erhebliche Mengen Olefine und gesättigte Kohlenwasserstoffe enthielt. Aus Mangel an Material konnte der Nachweis von Benzolkohlenwasserstoffen und Naphtenen nicht versucht werden.

B. Zersetzung des Erdöls von Gemsah
(aus den Korallenriffen des Rothen Meeres).

Um die Untersuchungen über die Zersetzung der flüssigen Kohlenwasserstoffe mittelst Druck und Hitze zu vervollständigen, wurde noch das schon früher untersuchte Rohöl von Gemsah vom spec. Gewicht 0,986 bei 18°C der Einwirkung des Drucks und der Wärme unterworfen.

25 ccm. Petroleum wurden mit 1 ccm. Ligroin (Sdp. 30°) in einer 90 cm. langen, schwach gebogenen, zweischenkligen Natronglasröhre erhitzt und zwar der eine Schenkel auf 500° C, der andere auf 150° C.

Nach 24-stündiger Erhitzung hatte sich das Destillat als eine leichtflüssige schwarzbraune Flüssigkeit angesammelt, deren grösserer Theil beim Öffnen der Röhre unter starkem Aufschäumen als Gas verloren ging.

In der Röhre blieb nur eine kleine Menge Flüssigkeit und sehr viel Asphalt, der sich an den Wänden der Röhre als spiegelglänzendes, langfaseriges Gebilde ausgeschieden hatte.

Diese Erscheinung lässt sich in folgender Weise erklären:

Das Petroleum zersetzt sich unter der Wirkung des

hohen Drucks und der Wärme in Kohlenwassertoffe, die bei gew. Temperatur gasförmig sind, unter dem hohen Druck aber in dem flüssigen Aggregatzustand verharren.

Es wurden abermals 25 ccm. Petroleum auf dieselbe Weise der Destillation unterworfen und der eine Schenkel auf 350°C erhitzt, der andere auf 100°C. Nach 20-stündiger Erhitzung hatte sich das Destillat als schwarzbraune bewegliche Flüssigkeit angesammelt, das nach dem Öffnen der Röhre in der Menge von etwa 20 ccm. zurück blieb ; der Rest ging als Gas und Kohle verloren.

Fractionirte Destillation.

Um einen Einblick zu erhalten, wie weit die Zersetzung des Petroleums in diesem Falle vor sich gegangen war, wurden 50 ccm. des erhaltenen flüssigen Productes einer fractionirten Destillation nach der Engler'schen Methode unterworfen.

Die fractionirte Destillation gab folgende Resultate :

Beginn des Siedens 51°C.

Fraction von	ccm.	auf 100 berechnet.
51—100°C	6,8	13,6
100—150°C	3,0	6,0
150—200°C	5,0	10,0
200—250°C	8,5	17,0
		46,1 %

Fast die Hälfte (46,1 %) des Destillates siedet unter 250°C, während das rohe Petroleum erst bei 260°C zu sieden beginnt.

Nachweis der Olefine.

In einem früheren Abschnitt dieser Arbeit wurde die Bromierungsmethode beschrieben, die zum Nachweis der Olefine benutzt wurde.

Nach den Erfahrungen von C. Engler kann man auch das Verhalten von Schwefelsäure verschiedener Concentration zum Nachweis der Olefine anwenden.

Wenn man eine Mischung von Olefinen, Paraffinen und anderen Kohlenwasserstoffen mit conc. Schwefelsäure schüttelt, findet im wesentlichen fast[1]) nur eine Absorption der Olefine durch Schwefelsäure statt; andere Kohlenwasserstoffe verhalten sich gegen diese Säure fast indifferent.

Diese Thatsache erlaubt zu untersuchen, ob ein Petroleum Olefine enthält und in welcher Menge.

Es wurde das flüssige Product aus der Druck-Destillation des Erdöles der fractionierten Destillation unterworfen und der Theil, der unter 250° C siedet, mit conc. Schwefelsäure behandelt.

10 ccm. Destillat wurden mit 30 ccm. englischer Schwefelsäure in einer graduirten Bürette etwa eine halbe Stunde geschüttelt und dann drei Stunden stehen gelassen.

Von 10 ccm. Destillat wurden 3,1 ccm. durch Schwefelsäure absorbirt. Der Rest, 6,9 ccm., wurde ferner mit 2,5%iger rauchender Schwefelsäure geschüttelt und eine Destillatverminderung von 0,2 ccm. constatirt; 6,7 ccm. Destillat blieben unangegriffen. Diese Volumabnahme, also 3,3 ccm., entspricht sehr annährend dem Gehalt des Destillates an Olefinen.

---

[1]) Vergl. Lehmann Inaug. Dissertation, Freiburg in der Schweiz 1897.

CURRICULUM VITÆ.

Geboren am 30. April 1873 als Sohn des Majors Alexander von Jacunski zu Wilno (Litauen), besuchte ich vom Jahre 1883 an nacheinander die humanistischen Gymnasien in Wilno, Mitau und schliesslich in Pernau (Livland), wo ich im Juni 1894 die schriftliche Schlussprüfung bestand.

Vom Oktober 1894 bis Ostern 1898 widmete ich mich an der Grossh. Technischen Hochschule zu Karlsruhe dem Studium der Chemie, das ich während des Sommersemesters 1898 an der Universität Freiburg in der Schweiz zum Abschluss brachte. Hier bestand ich am 19. Juli 1898 die mündliche Doctorprüfung.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen, Laboratorien und praktischen Kurse folgender Herren Professoren:

in Karlsruhe: Brauns, Bunte, Dieckhoff, C. Engler, Friedländer, Futterer, Kast, Lehmann, Lindner, Scholl, Rupp, Schmidt.

in Freiburg: Bistrzycki, de Girard, J. v. Kowalski.

Allen meinen hochverehrten Lehrern spreche ich hiermit meinen herzlichen Dank aus.